

Japanese Patent Application Laid-open No. 62-283871

19. Japanese Patent and Trademark Office

12. Publication of Japanese Patent Application (A)

51 Int. Cl.⁴

C 04 B 35/56

Identification No. 101

Internal Reference No. V-7158-4G

43. Publication Date: December 9, 1987

Number of Inventions: 1

Examination Request: Not done

54. Invention Title: METHOD OF PRODUCING A SILICON CARBIDE
SINTERED BODY

21. Japanese Patent Application No. 61-124499

22. Filing Date: May 29, 1986

72. Inventor: Kiyotaka TSUKADA

34 Tatsunokuchi-cho 2-chome, Kita-ku,
Nagoya-shii

71. Applicant: Ibiden Co., Ltd.

1, Kanda-cho 2-chome, Ogaki-shi

74. Representative: Patent Attorney, Takenori HIROE

Specification

1. Invention Title:

METHOD OF PRODUCING A SILICON CARBIDE SINTERED BODY

2. Claims

[Claim 1] The method of producing a silicon carbide sintered body having the density of at least 3.0g/cm^3 and the average diameter of silicon carbide crystal of $10\text{ }\mu\text{m}$ or less, comprising the following steps of (a)-(d);

(a) a step of molding a silicon carbide powder with the free carbon containment of 10 mass% or less, the free silica containment of 5 mass% or less and the average grain diameter of silicon carbide powder of $10\text{ }\mu\text{m}$ or less into a desired geometric feature;

(b) a step of accommodating the geometric

feature into the heat resistant container and sintering it at the temperature within the range of 1500-2200°C to form a primary porous sintered body;

(c) a step of impregnating a carbonaceous matter into the primary porous sintered body and sintering it at the temperature of 900-2200°C to carbonate the carbonaceous matter thereof which is formed to be the carbon-silicon carbide complex; and

(d) a step of keeping thus obtained carbon-silicon carbide complex in the step (c) at the temperature of 1500-2200°C to fulfill a silicon in the pores of the carbon-silicon carbide complex and further keeping it at such temperature for 1-15 hours.

[Claim 2] A method of producing a silicon carbide sintered body according to claim 1, wherein at least of 60 mass% of the carbon carbide powder is β type carbon carbide.

[Claim 3] A method of producing a silicon carbide sintered body according to claim 1, wherein a carbon included in the carbon-silicon carbide complex obtained in the step (c) exists at the ratio of 0.3-1.3 g/cm³ in terms of the porous volume of the primary sintered body obtained in the step (b).

[Claim 4] A method of producing a silicon carbide sintered body according to claim 1, wherein the silicon carbide powder, the carbonaceous matter and the melting silicon include 5 ppm or less of alkali metal, 20 ppm or less of alkali earth metal, 5 ppm or less of copper, 20 ppm or less of iron and 100 ppm or less of aluminum and the total containment of the alkali metal, alkali earth metal, copper, iron and aluminum is 200 ppm or less.

3. Detailed Explanation of the Invention

[Industrial Applicability]

This invention is related with the method of producing a silicon carbide sintered body suitable for parts of a furnace structure and especially related with the method of producing a silicon carbide sintered body suitable for a member of diffusion furnace of producing a semiconductor.

[Conventional Art]

Generally, parts of a furnace structure, especially average heat transfer tube is desirably of a material having a good heat conductivity, good resistance of high humidity and spalling.

Especially, it is important that the average heat transfer tube of a diffusion furnace of producing a semiconductor is extremely highly pure so that a high purity silicon wafer can be installed inside. Furthermore, it is also important that the material comprising a tube is required to be highly corrosion resisting against chemicals such as HF solution, HF-HNO₃ solution, HF-HNO₃-CH₃COOH solution and HCl gas by which the furnace is washed regularly.

As such material, a silicon carbide sintered body is the most desirable.

Conventionally, in a method of producing a silicon carbide sintered body, there are the methods disclosed in the publications of Japanese patent applications, JP 45-38061, JP 57-501578, JP 54-15521, JP 56-109872, JP 56-114871 and JP 55-67573. Generally, in these methods, a silicon carbide powder (100 mass), carbon powder (20-50 mass) and heat decomposition carbon (10-20 mass) are mixed to form a porous silicon carbide sintered body, carbonated at the temperature within the range of 500-1200°C and contacted with a melting silicon to react at a high temperature of 1400°C or more.

However, these methods has a problem that with the binding between the reacted silicon carbide and the mixed

silicon carbide particle being poor, the strength of the sintered body becomes extremely poor, decreased to be 20 kgf/mm² or less when the free silicon remaining inside of the sintered body is melted at the temperature of 1400°C or more.

On the other hand, as other methods, there are methods disclosed in the publications of Japanese patent applications, JP 51-85374 and JP 48-37404. According to them, mainly 40-200 μm of grain size of silicon carbide coarse particles and 10μm or less of silicon carbide powder are mixed to be molded in advance to produce high density silicon carbide body and the pores are filled with silicon. Therefore, these sintered bodies are comprised by extremely large silicon carbide crystals and their strength is not only limited to be more or less 30 kgf/mm² but also to be extremely decreased to 15 kgf/mm² or less at a high temperature of 1400°C or more since the binding strength between the silicon carbide crystals is small.

[Problems to be Solved by the Invention]

The purpose of the invention is to provide a method of producing a high density silicon carbide sintered body which solves the problem that the strength is lowered at a high temperature as mentioned above and almost sustain the original strength even at a high temperature.

[Means to Solve the Problems]

As the result of the researches of a silicon carbide sintered body repeated in various ways, the inventors have newly found that the volume of free carbon and silica included in the silicon carbide powder as the starting material extremely influences the strength of the primary sintered body of the porous silicon carbide and successfully produced the highly strong porous silicon carbide sintered body by controlling the volume of free carbon and silica to be no more than the certain amount.

Next, they have found that the certain range of volume of the free carbon should be impregnated and carbonated at the certain temperature range in order to make this highly strong porous body high density and that this carbonated free carbon should react with the free silicon at the certain temperature and be kept for a certain period and finally succeeded to obtain the high density silicon carbide sintered body which is highly strong fulfilling the objective of the invention and does not lose strength even at a high temperature.

The detail of the invention is explained as following.

According to this invention,

the method of producing a silicon carbide sintered body having at least the density of 3.0g/cm^3 , and the average grain size of the silicon carbide crystals of $10\text{ }\mu\text{m}$ or less, comprises the following steps of (a)-(d);

(a) a step of molding a silicon carbide powder with the free carbon containment of 10 mass% or less, the free silica containment of 5 mass% or less and the average grain diameter of silicon carbide powder of $10\text{ }\mu\text{m}$ or less into a desired geometric feature;

(b) a step of accommodating the geometric feature into the heat resistant container and sintering it at the temperature within the range of $1500\text{-}2200^\circ\text{C}$ to form a primary porous sintered body;

(c) a step of impregnating a carbonaceous matter into the primary porous sintered body and sintering it at the temperature of $900\text{-}2200^\circ\text{C}$ to carbonate the carbonaceous matter thereof which is formed to be the carbon-silicon carbide complex; and

(d) a step of keeping thus obtained carbon-silicon carbide complex in the step (c) at the temperature of $1500\text{-}2200^\circ\text{C}$ to fulfill a silicon in the pores of the carbon-silicon carbide complex and further keeping it at such temperature for 1-15 hours.

In step (a) of the invention, the powder mainly comprises

the silicon carbide powder of which the average grain size is 10 μm or less. The reason is that if the grain size is larger than 10 μm , the atomic movement and evaporation-concentration between the silicon carbide crystals hardly occur at the primary sintering and the binding between the silicon carbide crystals tends to be weak. The average grain size should desirably be 3 μm or less in order to strengthen the binding between the silicon carbide crystals.

Furthermore, the silicon carbide powder should desirably include at least 60 mass% of β type silicon carbide and the remaining part should desirably be α type crystals or noncrystalline silicon carbide. The reason is that β type silicon carbide is the crystals of low-temperature synthesis type and is recrystallized at a relatively lower temperature so that the silicon carbide crystals having a strong binding can be obtained. For more effectiveness, the amount of β type silicon carbide should desirably be 80 mass% or more.

The amount of free carbon included in the silicon carbide powder used in step (a) should be 10 mass% or less. The reason is that, generally, the free carbon has an effect of limiting the growth of the silicon carbide crystals. If there is too much free carbon, the high density silicon carbide cannot be obtained and the amount of the free carbon included in the silicon carbide powder should desirably be 5 mass% or less.

On the other hand, the amount of free silica included in the silicon carbide material used in step (a) should be 5 mass% or less. The reason is that, the part of free silica reacts with the free carbon to form the silicon carbide crystals, but mostly vaporizes to cover the surface of the silicon carbide crystals and combine the silicon carbide crystals in a glassy form which makes the binding between the silicon carbide crystals extremely weak. Therefore, the amount of the free silica should desirably be 2 mass% or less.

Next, the molded body obtained in the step (a) is primarily sintered at 1500-2200°C in the step (b). The reason is that the binding of the silicon carbide crystals hardly occurs if the sintering temperature is lower than 1500°C and that the silicon carbide sintered body having a high strength is hardly obtained. On the other hand, if the primary sintering temperature is higher than 2200°C, a part of the silicon carbide crystals are transformed to be α type silicon carbide comprising large crystals, the silicon carbide crystals of the grain size of 10 μm or less are hardly obtained, and the silicon carbide crystals of high strength are especially hardly obtained. Furthermore, the sintering temperature is preferably 1700-2100°C.

The porous silicon carbide sintered body obtained in the step (b) is a sintered body having an excellent strength of 10-30 kgf/mm^2 with the porosity of 30-60 vol%.

Next, in the step (c), a carbonaceous matter needs to be impregnated into the primary porous sintered body obtained in the step (b). As the carbonaceous matter, for example, various organic matter such as furfural resin, phenol resin, lignin sulfonate, polyvinyl alcohol, cornstarch, golden syrup, coal-tar pitch and alginate, or pyrolytic carbon such as carbon black and acetylene black can be effectively used.

As a impregnating method, an ordinary method such as vacuum impregnating or pressurized impregnating dispersion liquid and a material which is not polymerized can be used.

Next, in the step (d), the impregnated body formed in the step (c) needs to be carbonated at the temperature of 900-2200°C. The reason for setting such temperature range for carbonation is that the carbon impregnated in the previous step is an extremely small grain and efficiently reacting with molten silicon when processed through a low-temperature pyrolysis at the temperature lower than 900°C, but tends to clog the pores of the primary sintered body and prevent molten silicon from impregnating into the

inside of the porous body due to its low density. On the other hand, the impregnated carbon when processed at the temperature higher than 2200°C, the porous body of the high strength cannot be obtained with the same reason as mentioned in the step (b). Furthermore, the temperature is preferably 1200-2100°C.

According to the invention, the amount of the carbon included in the carbon-silicon carbide complex obtained in the step (c) is preferably 0.6-1.3 g/cm³ in relation to the porous volume of the primary sintered body obtained in the step (b).

The reason is that, there is too much free silicon remaining in the sintered body obtained in the step (d) if the carbon amount ratio against the porous volume of the primary sintered body is smaller than 0.6 g/cm³, and the body of a high density is hardly obtained. On the other hand, if the carbon amount ratio is higher than 1.3 g/cm³, there is too much free carbon remaining in the sintered body and the body of a high density and a high strength can be hardly obtained.

Furthermore, it is needless to mention that the step (c) needs to be repeated so that such required amount of free carbon can be obtained.

Next, in the step (d), the carbon-silicon carbide complex obtained in the step (c) needs to be kept at the temperature 1500-2200°C so that silicon can be fulfilled in the pores of the carbon-silicon carbide complex and then to be sustained at such temperature for 1-15 hours. The reason for setting the range of temperature is that the free carbon impregnated and silicon cannot react with each other enough and that the silicon carbide body primarily sintered at the step (b) and the silicon carbide crystals formed by the reaction cannot be bound enough so that the high strength cannot be obtained. On the other hand, if the temperature is higher than 2200°C, the grain size of the silicon carbide crystals can be enlarged and the body

strength can be lowered. The temperature is preferably 1900-2100°C. The reason for keeping the body at that temperature for 1-15 hours is that the reaction cannot occur if the body is kept at that temperature for less than one hour and the binding between the silicon carbide crystals can be weak and that the silicon carbide crystals can be enlarged if the body is kept at that temperature for more than 15 hours.

The silicon carbide sintered body manufactured in the steps (a)-(d) is the sintered body with the average grain size of the silicon carbide crystals as 10 μm or less, and a high density of at least 3.0 g/m^3 . The body of the high strength with the bending strength at the normal temperature of 40-80 kgf/mm^2 and 30-50 kgf/mm^2 even at a high temperature of 1500°C can be thus manufactured.

The embodiment examples of the invention are explained as following.

[Example 1]

The 95 mass% of the silicon carbide powder used as the starting material comprised β type crystals. The powder also mainly contained the 0.29 mass% of free carbon, 0.17 mass% of free silica, 0.3 ppm of iron and 3 ppm of aluminum and the average grain size was 0.28 μm .

100 weight parts of the silicon carbide powder, 5 weight parts of polyvinyl alcohol and 300 weight parts of water was mixed and welded in the ball mill for 5 hours and dried after that.

The applicable amount of the dried mixture was picked up to be granulated and molded by the metallic pressing machine at the pressure of 3000 kg/cm^2 . The size of the molded body was 250mm X 250mm X 30mm and the density was 2.0 g/cm^3 (the porosity of 38 vol%.)

The molded body was put into the crucible of black lead and sintered in the Tammann type furnace in the environment of one atmosphere of mainly argon gas. The temperature was

increased by 450°C per hour up to 2000°C and the temperature of 2000°C at the highest was sustained for one hour. The average bending strength of the sintered body was shown high, 18.5 kg/mm².

Next, phenyl resin (with the carbonation rate of 40 wt%) was vacuum impregnated into the sintered body, dried and carbonated under the inert atmosphere at the temperature 1900°C. The same step was repeated so that the amount of the free carbon existing in the pores of the primary sintered body could be 0.84 g/cm³. The impregnated body was further impregnated into the molten silicon at 2050°C and sustained at the same temperature for about three hours.

The obtained sintered body had the density of 3.16 g/cm³ and was comprised of the silicon carbide crystals of the average grain size as 3 µm. The bending strength of the sintered body was shown high, 62 kgf/mm² at the normal temperature and 48 kgf/mm² even at the 1500°C.

[Examples 2-9 and Comparative Examples 1-12]

The property of the reactive sintered body is shown in the tables 1 and 2 when it was processed in the same conditions as Example 1 except that the average grain size was changed (Example 2 and Comparative Example 1), except that the included amount of free carbon was changed (Example 3 and Comparative Example 2), except that the included amount of free silica was changed (Example 4 and Comparative Example 3), except that the primary sintering temperature was changed (Example 5 and Comparative Examples 4 and 5), except that the carbonation temperature was changed (Example 6 and Comparative Example 6), except that the amount of carbon to be impregnated was changed (Example 7 and Comparative Examples 7 and 8), except that the silicon impregnating temperature was changed (Example 8 and Comparative Examples 9 and 10) or except that the period of the body being sustained at the high temperature was changed (Example 9 and Comparative Examples 11 and 12).

Table 1

	SiC average grain size (μm)	amount of free carbon (wt%)	amount of fiber silica (wt%)	porosity (vol%)	primary sintering temperature ($^{\circ}\text{C}$)	bending strength of primary sintered body (kgf/mm^2)	carbonation temperature ($^{\circ}\text{C}$)
Ex. 1	0.28	0.29	0.17	38	2000	18.5	1900
Ex. 2	3.5	0.35	0.22	36	same as above	13.6	same as above
Comp. Ex. 1	18	0.34	0.15	29	same as above	4.2	same as above
Ex. 3	0.28	4.5	0.17	37	same as above	15.2	same as above
Comp. Ex. 2	0.28	12.5	same as above	44	same as above	6.3	same as above
Ex. 4	same as above	0.29	1.5	41	same as above	12.9	same as above
Comp. Ex. 3	same as above	same as above	5.9	52	same as above	3.1	same as above
Ex. 5	same as above	same as above	0.17	38		23.5	same as above
Comp. Ex. 4	same as above	same as above	same as above	38		7.6	same as above
Comp. Ex. 5	same as above	same as above	same as above	39		4.9	same as above
Ex. 6	same as above	same as above	same as above	38		18.5	2100
Comp. Ex. 6	same as above	same as above	same as above	38	same as above	18.5	2250
Ex. 7	same as above	same as above	same as above	same as above	same as above	same as above	1900

Comp. Ex. 7	same as above	same as above	same as above	same as above	same as above	same as above	same as above
Comp. Ex. 8	same as above	same as above	same as above	same as above	same as above	same as above	same as above
Ex. 8	same as above	same as above	same as above	same as above	same as above	same as above	same as above
Comp. Ex. 9	same as above	same as above	same as above	same as above	same as above	same as above	same as above
Comp. Ex.10	same as above	same as above	same as above	same as above	same as above	same as above	same as above
Ex. 9	same as above	same as above	same as above	same as above	same as above	same as above	same as above
Comp. Ex.11	same as above	same as above	same as above	same as above	same as above	same as above	same as above
Comp. Ex.12	same as above	same as above	same as above	same as above	same as above	same as above	same as above

Table 2

	amount of impreg- nated free carbon (g/cm ³)	silicon impreg- nating temperature (°C)	sustain- ing period (Hr)	density (g/cm ³)	SiC average grain size (µm)	bending strength at normal temperature (kgf/mm ²)	bending strength at 1500°C (kgf/mm ²)
Ex. 1	0.84	2050	3	3.16	3.0	18.5	1900
Ex. 2	0.91	same as above	same as above	3.10	7.2	13.6	same as above
Comp. Ex. 1	1.02	same as above	same as above	2.99	19	4.2	same as above
Ex. 3	1.04	same as above	same as above	3.08	2.8	15.2	same as above
Comp. Ex. 2	0.86	same as above	same as above	2.98	3.4	6.3	same as above

Ex. 4	1.06	same as above	same as above	3.09	5.5	12.9	same as above
Comp. Ex. 3	0.80	same as above	same as above	2.88	7.3	3.1	same as above
Ex. 5	0.94	same as above	same as above	3.18	2.8	23.5	same as above
Comp. Ex. 4	0.58	same as above	same as above	2.99	1.8	7.6	same as above
Comp. Ex. 5	1.10	same as above	same as above	3.05	12.5	4.9	same as above
Ex. 6	0.84	same as above	same as above	3.12	3.9	18.5	2100
Comp. Ex. 6	0.89	same as above	same as above	3.06	14	18.5	2250
Ex. 7	1.10	same as above	same as above	3.14	2.9	same as above	1900
Comp. Ex. 7	0.52	same as above	same as above	2.77	4.4	same as above	same as above
Comp. Ex. 8	1.36	same as above	same as above	2.64	2.3	same as above	same as above
Ex. 8	0.84	1950	same as above	3.12	1.8	same as above	same as above
Comp. Ex. 9	same as above	2250	same as above	3.00	18.9	same as above	same as above
Comp. Ex.10	same as above	1500	same as above	2.95	1.1	same as above	same as above
Ex. 9	same as above	2050	8	3.17	4.9	same as above	same as above
Comp. Ex.11	same as above	same as above	0	2.98	1.9	same as above	same as above
Comp. Ex.12	same as above	same as above	25	3.15	11.5	same as above	same as above

[Invention Effect]

As mentioned above, the silicon carbide sintered body in the invention is comprised of fine silicon carbide crystals

and has a high bending strength from the normal temperature to a high temperature and also has a high density.

This sintered body, having a high density of 3.0 g/cm^3 or more, even without conventionally known sintering auxiliary agent such as boron or alumina, can be effectively used for structural parts such as soaking tubes for diffusion furnace for producing semiconductors, paddles and jigs for constructing ships, from all of which any impure material should be completely excluded or driving parts such as corrosion resistant jigs, exhaustion resistant parts and mechanical seals.

Applicant: IBIDEN CO., LTD.

Representative: Patent Attorney, Takenori HIROE

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-283871

⑤ Int.Cl.⁴
C 04 B 35/56

識別記号
1 0 1

庁内整理番号
V-7158-4G

⑬ 公開 昭和62年(1987)12月9日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑭ 発明の名称 炭化ケイ素焼結体の製造方法

⑮ 特 願 昭61-124499

⑯ 出 願 昭61(1986)5月29日

⑰ 発 明 者 塚 田 輝 代 隆 名古屋市北区竜ノ口町2丁目34番地
⑱ 出 願 人 イビデン株式会社 大垣市神田町2丁目1番地
⑲ 代 理 人 弁理士 広江 武典

明 細 書

1. 発明の名称

炭化ケイ素焼結体の製造方法

2. 特許請求の範囲

1. 少なくとも 3.0g/cm^3 の密度を有し、炭化ケイ素結晶の平均径が $10\mu\text{m}$ 以下の炭化ケイ素焼結体の製造方法において、

下記(a)～(d)工程からなることを特徴とする炭化ケイ素焼結体の製造方法。

(a) 遊離炭素含有量が10重量%以下、遊離シリカ含有量が5重量%以下であって、平均粒径が $10\mu\text{m}$ 以下の炭化ケイ素粉末を所望の形状の生成形体に成形する工程；

(b) 前記生成形体を耐熱性の容器内に装入し、 $1500\sim 2200^\circ\text{C}$ の温度範囲内で焼成し、多孔質の一次焼結体とする工程；

(c) 前記一次焼結体に炭素質物質を含浸した後、 $900\sim 2200^\circ\text{C}$ の温度に加熱し、炭素質物質を

炭素化し、炭素・炭化ケイ素複合体とする工程；

(d) 前記(c)工程で得られた炭素・炭化ケイ素複合体を $1500\sim 2200^\circ\text{C}$ に維持し、炭素・炭化ケイ素複合体の気孔中にシリコンを充填させた後、1～15時間保持する工程。

2. 前記炭化ケイ素粉末は、少なくとも60重量%が β 型炭化ケイ素である特許請求の範囲第1項記載の製造方法。

3. 前記(c)工程により得られる炭素・炭化ケイ素複合体に含有される炭素を(b)工程により得られる一次焼結体の気孔容積に対して $0.3\sim 1.3\text{g/cm}^3$ の割合で存在せしめる特許請求の範囲第1項記載の製造方法。

4. 前記炭化ケイ素粉末、炭素質物質および溶融シリコンはいずれもアルカリ金属含有量が 5ppm 以下、アルカリ土類金属含有量が 20ppm 以下、銅含有量が 5ppm 以下、鉄含有量が 20ppm 以下、アルミニウム含有量が 100ppm 以下であり、かつ前記アル

カリ金属、アルカリ土類金属、銅、鉄、およびアルミニウムの合計の含有量が200ppm以下である特許請求の範囲第1項記載の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、主として加熱炉構造部品に用いた炭化ケイ素焼結体の製造方法に関し、特に本発明は、半導体を製造するための拡散炉用部材として好適な炭化ケイ素焼結体の製造方法に関する。

(従来の技術)

一般に加熱炉の構造部品、とりわけ均熱管は熱伝導性が良く、高温においても高強度で、耐スケーリング性に富んだ材料が有効である。

とくに、半導体製造用拡散炉の均熱管は内部に高純度のシリコンウェハーが装填されるために均熱管は極めて高純度であることが重要であり、しかも定期的に HF 水溶液、 $\text{HF}-\text{HNO}_3$ 水溶液、 $\text{HF}-\text{HNO}_3-\text{CH}_3\text{COOH}$ 水溶液ある

ケイ素粒子との結合が悪く、焼結体内に残留した遊離シリコンが 1400°C 以上になると溶融することによって、焼結体の強度が $20\text{ kgf}/\text{mm}^2$ 以下の強度に著しく低下する欠点を有していた。

一方、別の製造方法として、特開昭51-85374号、特開昭48-37404号に開示される方法がある。これらの方法によると、主として $40\sim 200\mu\text{m}$ の範囲の炭化ケイ素粗粒と $10\mu\text{m}$ 以下の炭化ケイ素粉末を混合し成形することによってあらかじめ高密度の炭化ケイ素成形体を製造し、ついで気孔にシリコンを含浸するものである。したがって、これらの焼結体は極めて大きな炭化ケイ素結晶で構成されているため、概して $30\text{ kgf}/\text{mm}^2$ 程度の低強度であるばかりでなく、炭化ケイ素結晶間の強度が小さいため 1400°C 以上の高温になると強度が $15\text{ kgf}/\text{mm}^2$ 以下に著しく低下する欠点を有していた。

(発明が解決しようとする問題点)

いは HCl ガスで洗浄されるため、これらの薬品に対して耐蝕性に優れる材料であることが重要である。

このような材料として、炭化ケイ素焼結体は最も有効な材料である。

従来炭化ケイ素焼結体の製造方法としては、特開昭45-38061号 特開昭57-501578号 特開昭54-15521号 特開昭56-109872号 特開昭56-114871号 特開昭55-87573号に開示されている方法がある。これらの方法は概して炭化ケイ素粉末(100重量部)、炭素粉末(20~50重量部)および熱分解カーボン(10~20重量部)をあらかじめ混合し多孔質炭化ケイ素成形体を形成し、 $500\sim 1200^\circ\text{C}$ の間で炭化すると、次いで 1400°C 以上の高温下で溶融シリコンと接触し反応させるものである。

しかしながら、これらの方法では、反応生成された炭化ケイ素とあらかじめ混合しておいた炭化

本発明は前述の如き、高温において強度が低下するという欠点を解決し、高温においても強度がほとんど低下しない高密度の炭化ケイ素焼結体を得ることのできる製造方法を提供するものである。

(問題点を解決するための手段)

本発明者は炭化ケイ素焼結体について種々研究を重ねた結果、出発原料の炭化ケイ素粉末中に含まれる遊離炭素及び遊離シリカの含有量が炭化ケイ素多孔体の一次焼結体の強度に著しく影響を及ぼすことを新規に知見し、前記遊離炭素と遊離シリカの量をある一定量以下に制御することにより、高強度の多孔質炭化ケイ素焼結体を製造することに成功した。次いで、この高強度多孔体を高密度化するうえで含浸すべき遊離炭素量に高強度を實現するために適正な範囲と炭化温度があること、次いで遊離シリコンとの反応において適当な温度と保持時間があることを知見し、本発明の目

的とする高強度でしかも高強度が低下しない高密度の炭化ケイ素焼結体を得ることに成功し、本発明を完成した。

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明は、

少なくとも 3.0g/cm^3 の密度を有し、炭化ケイ素結晶の平均径が $10\mu\text{m}$ 以下の炭化ケイ素焼結体の製造方法において、

(a) 遊離炭素含有量が10重量%以下、遊離シリカ含有量が5重量%以下であって、平均粒径が $10\mu\text{m}$ 以下の炭化ケイ素粉末を所望の形状の生成形体に成形する工程；

(b) 前記生成形体を耐熱性の容器内に装入し、 $1500\sim 2200^\circ\text{C}$ の温度範囲内で焼成し、多孔質の一次焼結体とする工程；

(c) 前記一次焼結体に炭素質物質を含浸した後、 $900\sim 2200^\circ\text{C}$ の温度に加熱し、炭素質物質を炭素化し、炭素・炭化ケイ素複合体とする工程；

り、比較的低温度で再結晶化が生じ、高い結合強度を有する炭化ケイ素結晶体を得ることができるからである。なかでも β 型炭化ケイ素の含有量は80重量%以上であることがより好適である。

(a) 工程で使用される炭化ケイ素粉末中の遊離炭素含有量は10重量%以下であることが必要である。この理由は、本来、有離炭素は炭化ケイ素結晶の成長を抑制する作用を有し、炭化ケイ素結晶間に有離炭素が多量に存在すると高い結合強度を有する炭化ケイ素結晶が得られないためであり、なかでも遊離炭素の含有量は5重量%以下であることがより好適である。

一方、(a) 工程に用いられる炭化ケイ素原料中に含まれる遊離シリカの含有量は5重量%以下であることが必要である。この理由は、一部の遊離シリカは遊離炭素と反応し炭化ケイ素結晶を形成するが、大部分は、揮発して、炭化ケイ素結晶の表面をおおい、炭化ケイ素結晶の間をガラス状に

(d) 前記(c) 工程で得られた炭素・炭化ケイ素複合体を $1500\sim 2200^\circ\text{C}$ に維持された熔融シリコンに接触させ、炭素・炭化ケイ素複合体の気孔中に熔融シリコンを浸透させた後、1～15時間保持する工程からなることを特徴とする炭化ケイ素焼結体の製造方法である。

本発明の(a) 工程では、平均粒径が $10\mu\text{m}$ 以下の主として炭化ケイ素粉末であることが必要である。その理由は、 $10\mu\text{m}$ よりも大きいと一次焼結時に炭化ケイ素結晶間での原子の移動及び蒸発・凝縮が起こりにくく、炭化ケイ素結晶間の結合強度が低くなる傾向があるためであり、炭化ケイ素の結晶間の強度を高めるためには、平均粒径が $3\mu\text{m}$ 以下であることがより好適である。

また、炭化ケイ素粉末のうち、 β 型炭化ケイ素の含有量が少なくとも60重量%であり残部が α 型結晶あるいは非晶質炭化ケイ素であることが好ましい。その理由は β 型結晶は低歪合成型の結晶であ

結合するため、炭化ケイ素結晶同志の結合を密しく低いものとするためであり、なかでも遊離シリカの含有量は2重量%以下であることが好ましい。

次いで、(a) 工程で得られた形成体は(b) 工程において、 $1500\sim 2200^\circ\text{C}$ の温度で一次焼結する。この理由は、 1500°C よりも低い温度で焼結しても炭化ケイ素結晶の結合は生じにくく、高い強度を有する炭化ケイ素焼結体とすることが困難となる。一方、 2200°C よりも高い温度で一次焼結すると、炭化ケイ素結晶の一部が α 型の炭化ケイ素に移り、大型の結晶となるため、 $10\mu\text{m}$ 以下の炭化ケイ素結晶とすることが困難であり、しかも高強度の焼結体を得ることが困難であるためである。なかでも、 $1700^\circ\text{C}\sim 2100^\circ\text{C}$ の温度で一次焼結することがより好ましい。

この(b) 工程で得られた多孔質炭化ケイ素焼結体は気孔率が30～60 vol%で $10\sim 30\text{ kgf/mm}^2$ の極

めて強度の高い焼結体である。

次いで(c)工程では(b)工程で得られた一次焼結体に炭素質物質を含浸することが必要である。この炭素質物質としては、たとえばフルフラーレン樹脂、フェノール樹脂、リグニンスルホン酸塩、ポリビニルアルコール、コンスターチ、糊炭、コールタールピッチ、アルギン酸塩のような各種有機物質あるいはカーボンブラック、アセチレンブラックのような熱分解炭素を有利に使用することができる。

そして含浸方法としては、分散液、未重合物を真空含浸、あるいは加圧含浸する通常の方法で含浸することができる。

次いで、(d)工程では(c)工程で作成した含浸体を900～2200℃の間で炭素化することが必要である。このように炭素化の温度範囲を設ける理由は、前記工程で含浸した炭素は900℃より低温度熱分解時において極めて小さい粒子であり溶融シリ

コンである。

なお、このような遊離炭素の含有量とするために、(c)工程を複数回繰り返すことができることは言うまでもない。

次いで(d)工程では、(c)工程で得られた炭素・炭化ケイ素複合体を1500～2200℃に維持し炭素・炭化ケイ素複合体の気孔中にシリコンを充填させた後、1～15時間保持することが必要である。温度範囲を設ける理由は、1500℃よりも低い温度であると、含浸した遊離炭素とシリコンが十分に反応せず、また、工程(b)で一次焼結した炭化ケイ素結晶と反応生成した炭化ケイ素結晶が十分に結合せず高い強度を有することができなくなる傾向があるためであり、2200℃よりも高い温度とすると、炭化ケイ素結晶の粗大粒子化が生じ、強度が低下する傾向があるためであり、なかでも1900～2100℃であることがより好ましい。一方、1～15時間その温度を保持する理由は、1時間よ

コンとの反応性に富んではいるが、溶密度が低いために、一次焼結体の気孔を閉塞し、溶融シリコンの多孔体内部への浸透を妨げる傾向があるためであり、一方、2200℃よりも高い温度にすると、(b)工程と同様の理由で高い強度を有する多孔質体が得られなくなるためである。なかでも、1200～2100℃とすることがより好適である。

本発明によれば、前記(c)工程により得られる炭素・炭化ケイ素複合体に含有される炭素を(b)工程により得られる一次焼結体の気孔容積に対して0.5～1.3 g/cm³の割合で存在せしめることが好ましい。

この理由は、炭素の一次焼結体の気孔容積に対する割合が0.5 g/cm³より少ないと、(d)工程で得られる焼結体に遊離シリコンが多く残留し、高密度を得ることが困難であり、1.3 g/cm³よりも多いと、逆に遊離炭素が多く残留し、高密度かつ高強度の焼結体を得ることが困難であるからで

りも少ないと反応が十分反応せず、炭化ケイ素結晶間の結合も弱い傾向があるためであり、15時間よりも長いと、炭化ケイ素結晶の粗大化が生じるためである。

この(a)～(d)工程によって製造された炭化ケイ素焼結体は、炭化ケイ素結晶の平均粒径が10μm以下で少なくとも3.0 g/cm³の高い密度を有する焼結体であり、常圧における曲げ強度は、40～80 kgf/mm²であり、1500℃の高温でも30～50 kgf/mm²の高強度である焼結体を製造することができる。

以下、本発明の実施例について説明する。

実施例 1

出発原料として使用した炭化ケイ素粉末は95重量%がβ型結晶よりなり、0.29重量%の遊離炭素、0.17重量%の遊離シリカ、0.3PPaの鉄、3PPaのアルミニウムを主として含有し、0.28μmの平均粒径を有していた。

前記炭化珪素粉末 100重量部に対し、ポリビニルアルコール 5重量部、水 300重量部を配合し、ボールミル中で5時間混合した後乾燥した。

この乾燥混合物を適量採取し、顆粒化した後金属製押し型を用いて3000kg/cm²の圧力で成形した。この生成形体の寸法は250mm×250mm×30mmで、密度は2.0g/cm³(気孔率38vol%)であった。

前記生成形体を黒鉛製ルツボに装入し、タンマ型焼成炉を使用して1気圧の主としてアルゴンガス雰囲気中で焼成した。昇温過程は450℃/時間で2000℃まで昇温し、最高温度2000℃で1時間保持した。この焼結体の平均曲げ強度は18.5kgf/mm²と極めて高い値を示した。

次いでこの焼結体にフェニールレジン(炭化率40wt%)を真空含浸し、乾燥した後、1900℃で不活性雰囲気中で炭素化した。同様な操作を再度繰り返すことによって、前記一次焼結体の気孔中に

存在せしめた遊離炭素量は0.84g/cm³であった。この含浸体を2050℃で溶融シリコン中に浸漬し、約3時間保持した。

得られた焼結体の密度は3.16g/cm³であり、平均粒径3μmの炭化ケイ素結晶からなる焼結体であった。この焼結体の曲げ強度は常温において62kgf/mm²であり、1500℃において48kgf/mm²の高いものであった。

実施例 2～9・比較例 1～12

実施例 1と同様にして、出発原料の平均粒径を変えた場合(実施例 2、比較例 1)、遊離炭素量を変えた場合(実施例 3、比較例 2)、遊離シリカ含有量を変えた場合(実施例 4、比較例 3)、一次焼結体の焼成温度を変えた場合(実施例 5、比較例 4、5)、炭素化の温度を変えた場合(実施例 6、比較例 6)、炭素含浸量を変えた場合(実施例 7、比較例 7、8)、工程(e)でシリコンの含浸温度を変えた場合(実施例 8、比較例

表 1

	SiC 平均粒径 (μm)	遊離炭素 含有量 (wt%)	遊離シリカ 含有量 (wt%)	気孔率 (vol%)	一次焼成 温度 (℃)	一次焼結体 曲げ強度値 (kgf/mm ²)	炭素化 温度 (℃)
実施例 1	0.28	0.29	0.17	38	2000	18.5	1900
実施例 2	3.5	0.35	0.22	36	"	13.6	"
比較例 1	18	0.34	0.15	29	"	4.2	"
実施例 3	0.28	4.5	0.17	37	"	15.2	"
比較例 2	0.28	12.5	"	44	"	6.3	"
実施例 4	"	0.29	1.5	41	"	12.9	"
比較例 3	"	"	5.9	52	"	3.1	"
実施例 5	"	"	0.17	38	1800	23.5	"
比較例 4	"	"	"	38	1200	7.6	"
比較例 5	"	"	"	39	2250	4.9	"
実施例 6	"	"	"	38	2000	18.5	2100
比較例 6	"	"	"	38	"	18.5	2250
実施例 7	"	"	"	"	"	"	1900
比較例 7	"	"	"	"	"	"	"
比較例 8	"	"	"	"	"	"	"
実施例 8	"	"	"	"	"	"	"
比較例 9	"	"	"	"	"	"	"
比較例 10	"	"	"	"	"	"	"
実施例 9	"	"	"	"	"	"	"
比較例 11	"	"	"	"	"	"	"
比較例 12	"	"	"	"	"	"	"

表 2

	遊離炭素 含炭量 (g/cm ³)	シリコン 含炭温度 (°C)	保持時間 (Hr)	密 度 (g/cm ³)	SiC 平均粒径 (μm)	曲げ強度 (kgf/mm ²)	
						常温	1500°C
実施例1	0.84	2050	3	3.16	3.0	62	48
実施例2	0.91	"	"	3.10	7.2	49	47
比較例1	1.02	"	"	2.99	19	28	12
実施例3	1.04	"	"	3.08	2.8	44	42
比較例2	0.86	"	"	2.98	3.4	29	15
実施例4	1.06	"	"	3.09	5.5	51	44
比較例3	0.80	"	"	2.88	7.3	23	7
実施例5	0.94	"	"	3.18	2.8	73	54
比較例4	0.58	"	"	2.99	1.8	33	25
比較例5	1.10	"	"	3.05	12.5	29	23
実施例6	0.84	"	"	3.12	3.9	55	46
比較例6	0.89	"	"	3.06	14	32	18
実施例7	1.10	"	"	3.14	2.9	51	50
比較例7	0.52	"	"	2.77	4.4	42	18
比較例8	1.36	"	"	2.64	2.3	23	21
実施例8	0.84	1950	"	3.12	1.8	45	42
比較例9	"	2250	"	3.00	18.9	24	24
比較例10	"	1500	"	2.95	1.1	28	20
実施例9	"	2050	8	3.17	4.9	56	44
比較例11	"	"	0	2.98	1.9	40	22
比較例12	"	"	25	3.15	11.5	20	23

9、10)、保持時間を変えた場合(実施例4、比較例11、12)に得られた反応焼結体の特性を表1及び表2にまとめた。

(発明の効果)

以上、述べたように本発明の炭化ケイ素焼結体は数種な炭化ケイ素結晶からなり、室温から高温まで高い曲げ強度を有し、しかも高密度を有する焼結体である。

この焼結体は従来知られたホウ素やアルミナ等の焼結助剤を含まずとも3.0g/cm³以上の高い密度を有していることから、不純物を極めて少ないような半導体製造用の拡散炉用均熱管、バドル、舟型治具等の構造部品、あるいは、耐蝕性治具、耐摩耗部品、メカニカルシール等の潤滑部品等に極めて有用な材料である。

特許出願人 イビデン株式会社

代 理 人 弁 理 人 廣 江 武 庫

